

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 53/02

C 0 8 L 53/02

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 50 頁)

(21)出願番号 特願平8-520184  
(86)(22)出願日 平成7年(1995)12月19日  
(85)翻訳文提出日 平成9年(1997)6月27日  
(86)国際出願番号 PCT/EP95/05024  
(87)国際公開番号 WO96/20248  
(87)国際公開日 平成8年(1996)7月4日  
(31)優先権主張番号 P4446896.2  
(32)優先日 1994年12月27日  
(33)優先権主張国 ドイツ(DE)  
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CN, JP, US

(71)出願人 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト  
ドイツ国、D-67056、ルートヴィッヒスハーフェン  
(72)発明者 ニースナー、ノルベルト  
ドイツ国、D-67159、フリーデルスハイム、プールシャー、ホーフ、10  
(72)発明者 クノル、コンラート  
ドイツ国、D-67069、ルートヴィッヒスハーフェン、ホルストーショルクーシュトラーセ、184  
(74)代理人 弁理士 田代 蒸治 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エラストマーとサーモプラストから成る熱可塑性処理可能の、高衝撃強さを有する混合物

## (57)【要約】

(P1) ビニル芳香族単量体の、少なくとも1種類の重合単位体を含有し、かつ25℃以上のガラス転移温度を示す硬質相形成ブロックSと、ビニル芳香族単量体(S)ならびにジエン(B)の、少なくとも1種類の重合単位体を含有し、25℃以下のガラス転移温度を示す軟質相形成エラストマーブロックB/Sとから形成され、かつブロックSのブロックB/Sに対する両相容量割合を、硬質相部分が全体に対して1-40容量%を占め、ジエンの重量割合が50重量%より少ないように選定してあるゴム弾性ブロック共重合体、0.1-99.9重量%と、(P2) 少なくとも1種類の熱可塑性処理可能の、もしくはデュロプラス性の重合体またはその混合物、0.1-99.9重量%と、(P3) その他の添加剤、加工処理助剤、0-70重量%とを、組成成分(P1)から(P3)の重量割合合計が100%となるように含有していることを特徴とする重合体混合物。

## 【特許請求の範囲】

1. (P1) ビニル芳香族単量体の、少なくとも1種類の重合単位体を含有し、かつ25℃以上のガラス転移温度を示す硬質相形成ブロックSと、ビニル芳香族単量体(S)ならびにジエン(B)の、少なくとも1種類の重合単位体を含有し、25℃以下のガラス転移温度を示す軟質相形成エラストマーブロックB/Sとから形成され、かつブロックSのブロックB/Sに対する両相容量割合を、硬質相部分が全体に対して1-40容量%を占め、ジエンの重量割合が50重量%より少ないように選定してあるゴム弾性ブロック共重合体、0.1-99.9重量%と、

(P2) 少なくとも1種類の熱可塑性処理可能な、もしくはデュロプラス性の重合体またはその混合物、0.1-99.9重量%と、

(P3) その他の添加剤、加工処理助剤、0-70重量%とを、組成分(P1)から(P3)の重量割合合計が100%となるように含有していることを特徴とする重合体混合物。

2. (P1) 1-99重量%のゴム弾性ブロック共重合体(P1)と、

(P2) 1-99重量%の熱可塑性処理可能な重合体(P2)とを含有していることを特徴とする、請求項1の重合体混合物。

3. ブロック共重合体(P1)における硬質相SのT<sub>g</sub>が50℃以上、軟質相B/SのT<sub>g</sub>が5℃以下であることを特徴とする、請求項1または2の重合体混合物。

4. ブロック共重合体(P1)のビニル芳香族単量体が、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジフェニルエチレンおよびこれらの混合物のうちから、ジエンがブタジエン、イソプレンおよびこれらの混合物のうちから選定されることを特徴とする請求項1から3のいずれかの重合体混合物。

5. ブロック共重合体(P1)の軟質相が、ビニル芳香族化合物とジエンとの共重合体から構成されていることを特徴とする、請求項1から4のいずれかの重合体混合物。

6. ブロック共重合体(P1)の軟質相が、ビニル芳香族化合物とジエンとの

ランダム共重合体から構成されていることを特徴とする、請求項1から5のいずれかの重合体混合物。

7. 上記ブロック共重合体が下記一般式(1)から(11)

- (1)  $(S-B/S)_n$ ;
- (2)  $(S-B/S)_n-S$ ;
- (3)  $B/S-(S-B/S)_n$ ;
- (4)  $X-[(S-B/S)_n]_{m+1}$ ;
- (5)  $X-[(B/S-S)_n]_{m+1}$ ;
- (6)  $X-[(S-B/S)_n-S]_{m+1}$ ;
- (7)  $X-[(B/S-S)_n-B/S]_{m+1}$ ;
- (8)  $Y-[(S-B/S)_n]_{m+1}$ ;
- (9)  $Y-[(B/S-S)_n]_{m+1}$ ;
- (10)  $Y-[(S-B/S)_n-S]_{m+1}$ ;
- (11)  $Y-[(B/S-S)_n-B/S]_{m+1}$ ;

で示される構造を有し、かつSがビニル芳香族ブロック、B/Sがジエン単位およびビニル芳香族単位から構成されるランダムブロック、Xがn-官能性開始剤の残基、Yがm-官能性カップリング剤の残基、m、nが1から10の整数を意味することを特徴とする請求項1から6のいずれかの重合体混合物。

8. 式  $S-B/S-S$ 、 $X-[-B/S-S]$ 、または  $Y-[-B/S-S]$ 、で表わされるブロック共重合体を含有する、請求項1から7のいずれかの重合体混合物。

9. ブロック共重合体の軟質相が以下のブロック

- (12)  $(B/S)_1[(B/S)_2]$ ,
- (13)  $(B/S)_1[(B/S)_2[(B/S)_1]$  または
- (14)  $(B/S)_1[(B/S)_2[(B/S)_3]$ ,

に細分され、式中の数値1、2、3は各ブロックB/Sにおけるビニル芳香族化合物/ジエン割合が相違するか、または境界(B/S)<sub>1</sub>、(B/S)<sub>2</sub>におけるブロック内部において連続的に変化することを意味し、各細分ブロックのガラス転移温度が25℃以下であることを特徴とする、請求項1から8のいずれかの重合体混合物。

## 【発明の詳細な説明】

エラストマーとサーモプラストから成る

熱可塑性処理可能の、高衝撃強さを有する混合物

本発明は、

(P1) ビニル芳香族単量体の、少なくとも1種類の重合単位体含有し、かつ25℃以上のガラス転移温度を示す硬質相形成ブロックSと、ビニル芳香族単量体(S)ならびにジエン(B)の、少なくとも1種類の重合単位体含有し、25℃以下のガラス転移温度を示す軟質相形成エラストマーブロックB/Sとから形成され、かつブロックSのブロックB/Sに対する両相容量割合を、硬質相部分が全体に対して1-40容量%を占め、ジエンの重量割合が50重量%より少ないように選定してあるゴム弾性ブロック共重合体、0.1-99.9重量%と、

(P2) 少なくとも1種類の熱可塑性処理可能の、もしくはデュロプラス性の重合体またはその混合物、0.1-99.9重量%と、

(P3) その他の添加剤、加工処理助剤、0-70重量%とを、組成分(P1)から(P3)の重量割合合計が100%となるように含有していることを特徴とする重合体混合物に関する。

本発明は、さらに本発明重合体混合物を、各分野の成形体を製造するために使用する方法ないし用途、これにより得られる成形体に関する。

ゴム弾性重合体含有する重合体、ことにサーモプラストは、早くから公知である。ことにビニル芳香族単量体(例えばスチレン)およびジエン(例えばブタジエン)から構成される共重合体には、いわゆる耐衝撃性改善剤を添加して、ブロック共重合体のジエン部分を部分的に、もしくは全体的に水素化し得る。

ポリフェニレンエーテル/ポリアミドブレンドのための、このような耐衝撃性改善剤は、ことにヨーロッパ特願公開234063号公報から公知である。また同236593号公報には、ポリアミド相またはPPE相用の複数の耐衝撃性改善剤が添加されているPPE/PAブレンドが開示されている。

またポリスチレンブロックと、水素化されたポリイソプレンブロックとから成

る。水素化2ブロックゴムが、WO87/5311号公報に開示されている。また西独特願公開4129499号公報には、耐衝撃性改善剤として、 $AB-A'-B'$ ブロック共重合体が開示されている。

ポリアミド、ポリエステルのような他のサーモプラストとの混合物も公知であって、これにより重合体混合物のブロック共重合体を本質的に変化させることにより、重合体混合物の耐衝撃性の増大が達成される。耐衝撃性の増大は、重合体混合物に添加される耐衝撃性改善剤の量を増大させることにより一定範囲において可能であるが、他の機械特性、例えば剛性、強度などが低下する。

これまでに公知の耐衝撃性改善重合体混合物の、さらに他の欠点は、成形体を製造するための加工処理において、冷却により成形体寸法が、再現不能の程度に収縮することである。

最近の西独特願公開4420952号公報には、ゴム弾性挙動を示し、少量のジエン含有分で最大限の耐衝撃性を示す、新しい種類のブロック共重合体が開示されている。これは工業的に容易に製造されることができ、またサーモプラストと同様に、例えば押出機で容易に加工処理され得る。

上述した従来技術にかんがみて、本発明の目的は、改善された機械特性、ことに剛性、強度を維持したままで、改善された耐衝撃性を示す重合体混合物を開発し、提供することである。

この種の重合体混合物の加工に際して、ことに成形体の収縮が改善されねばならない。また同時に、他の主要な特性、例えば耐熱性、熔融体の流動性が、維持され、または改善されねばならない。

しかるに、これらの目的は、本明細書の冒頭において定義された本発明重合体混合物により達成される。その好ましい実施態様は、請求項2以降に開示されている。

本発明による重合体混合物は、その組成分(P1)として、0.1から99.9重量%、ことに1から99重量%の、ゴム弾性ブロック共重合体を含有する。この重合体は、ビニル芳香族単量体の、少なくとも1種類の重合(された)単位体を含有する硬質相形成ブロックSと、芳香族単量体(S)およびジエン(B)

の、少なくとも1種類の重合(された)単位体を含有する軟質相形成エラストマーブロックB/Sとから構成される。上記ブロックSのガラス転移点 $T_g$ は25℃以上、上記ブロックB/Sのそれは25℃以下であり、ブロックSのブロックB/Sに対する相の容量割合は、ブロック共重合体全量に対する硬質相部分の容量割合が1から40容量%、ジエンの重量割合が50重量%より小さくなるように選定される。

組成分(P2)としてサーモプラストを含有する本発明重合体混合物中において、耐衝撃性改善剤としてのブロック共重合体(P1)は、(P1)から(P3)の合計量に対して、40重量%まで、ことに20重量%までの割合で使用される。しかしながら、組成分(P2)に対する混合割合は、自由になし得る。

ビニル芳香族単量体(例えばスチレン)とジエン(例えばブタジエン)とから成る共重合体は、程度に相違はあるが均斉に構成され、並列状態またはその他の状態で結合されている複数の重合体分子部分(いわゆるブロック)から成る共重合体である。このような共重合体は、ジエン単量体の構造および含有量割合に応じて、特定の温度範囲において、全体的に弾力的、すなわちゴム弾性的であるか、あるいは非弾性的、剛性的である。すなわち、例えばSBゴム、ポリジエン類似のゴム弾性を示すか、または透明な耐衝撃性スチレンポリマーに類似する挙動を示す。耐衝撃性ポリスチレンの場合、ゴム弾性的挙動を決定する分子部分を軟質相、剛性的分子部分(純ポリスチレン部分)を硬質相と称するのが一般的である。SBゴムは、サーモプラストのように容易に加工処理することは困難であって、通常のジエン重合体のように、実用のためには加硫されねばならず、その用途は著しく制約される。

連鎖生長が連鎖末端に存在する、いわゆるリビングポリマーをもたらすためのアニオン重合においては、自発的連鎖切断反応ないし伝達反応が存在しないため、理論的には任意の期間にわたり活性状態に在り(重合性存続)、リビングポリマーと、単官能性の反応関与体との反応は、単量体の選定に制約はあるが、周知のように多様な使用可能性をもたらす。しかしながら、実際的には、ビニル芳香族化合物、例えばスチレンないしその誘導体と、ジエン、例えばブタジエンな

いしイソプレンとのブロック共重合体を使用されているに過ぎない。このブロック共重合体は、単量体の蓄積がほぼ消耗するまで重合を続行させ、次いで一方の、もしくは両方の単量体を補給して製造される。この過程は何回でも反覆され得る。

線形ブロック共重合体は、例えば米国特許3507934号、同4122134号各明細書に記載されており、また星形ブロック共重合体は、例えば同上4086298号、416754号、3639517号各明細書から公知である。

これらブロック共重合体の一連の特性は、重合されるジエン単量体の容量、すなわち、ポリジエンブロックおよびポリスチレンブロックの長さ、配列および量割合により決定される。さらに相違するブロック間の移行の態様もこれに重要な役割を果す。単量体の補給が急速に行われるが、徐々に行われるかにより鮮鋭な移行ないし、いわゆる緩慢移行が認められる。この後者の場合、多少の相違はあるが、ランダムに連続する長手方向分布がもたらされる。

明確に区分されたブロックを有するブロック共重合体は、同じ分子量およびジエン含有分の場合でも、緩慢なブロック移行を示すブロック共重合体よりも低い靱性を示す。従って、高靱性のブロック共重合体を得るためには、移行部分において、ランダムに長手方向に分布するジエンとビニル芳香族部分を示すブロック移行が好ましい（例えば米国特許4122134号明細書、ヨーロッパ特願公開316671号公報参照）。

ブロック共重合体の形態学的研究結果により、緩慢なブロック移行の場合、ポリスチレン相に対する純粋ジエン相の連続長さ、従ってジエン相の容積割合がずれることが判明している。そこで、ブロック移行の態様によって、ジエン分量を増大する必要なく、重合体の靱性を増大させ得る。ジエン分量の増大と共に溶融体の流動性と、重合体の熱安定性が低下し、ジエン相架橋のおそれが増大する点にかんがみて、上記の事実是有利である。射出成形、押出成形の場合、架橋は重合体に曇りをもたらす。

単量体給送量の調整により緩慢なブロック移行をもたらす得ることは、技術的に高いコストを要し、反応時間を長くし、時空収率を低下させ、従って製造コス

トを増大させる。絶えず給送量を調整する場合（米国特許4346198号、同4248984号参照）、重合反応時間が長くなり、ジエン単位とビニル芳香族単位のブロック移行域における不均質な分布を有する重合体をもたらされる低いガラス転移温度（ $T_g < -50^\circ\text{C}$ 、米国特許4346198号明細書、実施例1参照）および劣悪な加工処理特性により、これはさらに問題となる。

その特性プロファイル（粘度、透明度、気体透過性）により、医学技術分野での使用、たとえば輸液等の注入管、点滴装置の液貯蔵部、伸縮性薄片として適する。ジエン含有分が35重量%を超過する材料を異形押出成形、射出成形、押出吹込成形で加工するには著しい困難が伴う。酸化防止剤およびラジカル受容体で安定化を行なったにもかかわらず、熱的に不安定で接着性に劣るため、添加剤を用いて対応しなければならない。いわゆるブロック（ロール状とした薄片や管の粘着）および低い成形性により、射出成形による加工は完全に不可能である。

ブロック共重合体P1は、ビニル芳香族化合物／ジエンブロック共重合体であって、硬質相を構成するブロック（S）と、純粋ポリジエンブロックの代わりに、ジエン単位とビニル芳香族単位から成る、軟質相を構成するブロック（B/S）とから構成されるランダム構造を有する。この構造は、連鎖に沿って、統計的に平均して、均斉もしくは不均斉である。

本発明によるこのようなゴム弾性ブロック共重合体は、上述の条件下において、ビニル芳香族化合物とジエンとのランダム共重合体から軟質相を構成することにより得られる。このランダム共重合体は、極性共溶媒の存在下における重合により製造される。

本発明によるブロック共重合体の構造は、例えば、以下の式1から11で表わされる。



- (1)  $(S-B/S)_n;$
- (2)  $(S-B/S)_n-S;$
- (3)  $B/S-(S-B/S)_n;$
- (4)  $X-[(S-B/S)_n]_{m+1};$
- (5)  $X-[(B/S-S)_n]_{m+1};$
- (6)  $X-[(S-B/S)_n-S]_{m+1};$
- (7)  $X-[(B/S-S)_n-B/S]_{m+1};$
- (8)  $Y-[(S-B/S)_n]_{m+1};$
- (9)  $Y-[(B/S-S)_n]_{m+1};$
- (10)  $Y-[(S-B/S)_n-S]_{m+1};$
- (11)  $Y-[(B/S-S)_n-B/S]_{m+1};$

S はビニル芳香族ブロック、

B / S はジエン単位とビニル芳香族単位からランダムに構成されているブロック (軟質相)、

X は n 官能性開始剤の基、

Y は m 官能性カップリング剤の基、

m、n は 1 から 10 の整数をそれぞれ意味する。

好ましい共重合体は、式  $S-B/S-S$ 、 $X-[-B/S-S]$ 、および  $Y-[-B/S-S]$ 、(略号は上述した意味を有する) であり、ことに好ましいブロック共重合体は、下式の軟質相を有するものである。

- (12)  $(B/S)_1-(B/S)_2;$
- (13)  $(B/S)_1-(B/S)_2-(B/S)_1;$
- (14)  $(B/S)_1-(B/S)_2-(B/S)_3;$

式中の数値 1、2、3 は、各ブロック B / S におけるビニル芳香族化合物とジエンの量割合が相違し、あるいは  $(B/S)_1$ 、 $(B/S)_2$  部分ないし帯域におけるブロック内部において連続的に変化することを意味する。この各ブロックのガラス転移温度は 25℃ 以下である。

各分子ごとに異なる分子量を有する、複数のブロック B / S および / または S を有するブロック共重合体も同様に好ましい。

もっぱらビニル芳香族単位から構成されているブロック S の代わりに、ブロック B が入ってもよい。ゴム弾性ブロック共重合体が形成されることには変わりがないからである。このような共重合体は、例えば以下の構造 (15) から (18

）を有する。

- (15)  $B-(B/S)$
- (16)  $(B/S)-B-(B/S)$
- (17)  $(B/S)_1-B-(B/S)_2$
- (18)  $B-(B/S)_1-(B/S)_2$ .

本発明におけるビニル芳香族化合物として好ましいのは、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、これらの混合物である。好ましいジエンは、ブタジエン、イソプレン、さらにはピペリレン、1-フェニルブタジエン、これらの混合物である。

ことに好ましい単量体の組み合わせは、ブタジエンとスチレンである。以下に示される重量、容量に関する記述は、すべてこの組み合わせに関するものであり、スチレンおよびブタジエンと均等な化合物を使用する場合には換算の必要がある。

75-30重量%のスチレンと、25-70重量%のブタジエンを使用するのが好ましく、軟質ブロックが、35から70%のブタジエン分、65から30%のスチレン分から構成されるのがことに好ましい。

単量体の組み合わせがスチレン/ブタジエンの場合、全ブロック共重合体中に占めるジエンの重量割合は、15-65重量%であり、これに対応して、ビニル芳香族化合物の割合は85-35重量%である。ことに好ましいのはジエンが25-60重量%、ビニル芳香族化合物が75-40重量%の単量体組成を有するブタジエン/スチレンブロック共重合体である。

ブロック共重合体(P1)は、極性共溶媒を添加した非極性溶媒中において、アニオン重合により得られる。この場合、共溶媒は金属カチオンに対して、ルイス塩基として作用することが必要である。溶媒としては、脂肪族炭化水素、例えばシクロヘキサンまたはメチルシクロヘキサンを使用するのが好ましい。ルイス塩基としては、極性、中性化合物、例えばエーテルまたは3級アミンを使用するのが好ましい。ことに有効なエーテルは、テトラヒドロフラン、脂肪族ポリエーテル、例えばジエチレングリコールジメチルエーテルである。3級アミンとして

は、例えばトリブチルアミン、ピリジンが挙げられる。極性共溶媒は、非極性溶媒に対して、僅少量、例えば0.5から5容量%の割合で使用される。ことに0.1から0.3容量%のテトラヒドロフランを使用するのが好ましい。経験的に、通常、約0.2容量%の量割合が好ましい。

ルイス塩基の使用量および構造により、共重合反応条件およびジエン単位の1, 2-ないし1, 4-位結合が決定される。本発明重合体は、例えば全ジエン単位に対して、例えば1, 2-位結合が15-40%、1, 4-位結合が85から60%となる。

アニオン重合は、金属有機化合物により開始される。アルカリ金属、ことにリチウムの化合物が好ましい。この開始剤としては、ことにメチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウムが好ましい。金属化合物は、化学的に不活性の炭化水素溶媒中に溶解させた溶液として使用されるのが好ましい。その使用量は、重合体分子量に応じて相違するが、単量体に対して、一般的に0.002から5モル%の割合で使用される。

共重合反応温度は、一般的に0から130℃、ことに30から100℃である。

機械特性については、固体中の軟質相容量割合が、決定的な重要性を有する。ジエンおよびビニル芳香族化合物から形成される連続的軟質相の容量割合が、一般的に60から95容量%、好ましくは70から90、ことに80から90容量%であるのが好ましい。これに対応して、ビニル芳香族単量体から構成されるブロックAの硬質相は、5から40重量%、好ましくは10から30、ことに10から20容量%を占める。

ビニル芳香族化合物とジエンとの上述した量割合と、各相の容量の上述した一定の限界値および組成にれば本発明によりガラス転移点範囲から決定される)との間には、厳密な一致は不必要である。すべての数値が、10位の数値に概算化されているからである。

両相の容量割合は、電子顕微鏡ないし固体NMR分光器により対照的に測定可能である。ビニル芳香族ブロック部分は、ポリジエン部分のオスミウム分解によ

り確定される。重合体においてもたらされるべき両相の割合は、それぞれ、完全に重合される場合には、使用される単量体からも算出され得る。

本発明の場合、ブロック共重合体は、B/Sブロック形成軟質相の容積割合(%)と、軟質相におけるジエン単位部分の割合にればスチレン/ブタジエンの組み合わせの場合、25から70重量の範囲である)との商から明確に特定される。

ブロック共重合体軟質相中においてビニル芳香族化合物をランダムに形成し、また重合反応の間にルイス塩基を添加使用することにより、ガラス転移温度( $T_g$ )は、影響を受ける。共重合体(P1)全体のガラス転移点は、-50から+25℃、ことに-50から+5℃である。

ブロックSの分子量は、1000から200000、ことに300から80000(g/モル)である。Sブロックは、分子内部において、異なるモル量を有し得る。

ブロックB/Sの分子量は、2000から250000、ことに5000から150000(g/モル)である。

ブロックB/Sの場合にも、分子内部においては、異なる分子量を示し得る。

結合中心Xは、連鎖の活性(リビング)アニオン末端と、少なくとも2官能性のカップリング剤との反応により形成される。この種の化合物は、米国特許3985830号、3280084号、3637554号、4091053号各明細書に記載されている。好ましいのは、例えばエポキシド化グリセリド、例えばエポキシド化あまに油または大豆油である。ジビニルベンゼンも適当である。ことに二量体化のためには、ジクロロジアルキルシラン、テレフタルアルデヒドのようなジアルデヒド、エチルホルミアート、エチルベンゾアートのようなエステルが適当である。

好ましい重合体構造は、 $S-B/S-$ 、 $X-[-B/S-S]_n$ 、 $Y-[-B/S-S]_n$ であって、ランダムブロックB/Sは、さらにブロック $B_1/S_1-B_2/S_2-B_3/S_3\cdots$ に細分され得る。ランダムブロックは、2から15の、ことに3から10の細分ブロックから構成されるのが好ましい。ランダムブロックB/Sが、できるだけ多くの細分ブロック $B_n/S_n$ に分別され

ることにより決定的な利点をもたらす。すなわち、これにより、実際の条件下におけるアニオン重合におけるように、細分ブロック  $B_n/S_n$  内部の組成勾配がある場合にも、その  $B/S$  ブロック全体としてほぼ完全なランダム重合体のように挙動する。従って、ルイス塩基の添加量が理論量より少なく、1,4-ジエン結合分が高くなっても、ガラス転移温度は、低下し、重合体の架橋困難性は軽減される。細分ブロックの大部分又はわずかの部分に高いジエン部分を備えさせることができる。これにより重合体が、優勢な  $B/S$  ブロックのガラス転移温度より低くても、残留粘度を保持し全く脆化しない。

ブロック共重合体は、非剛性PVCに極めて類似する特性を有するが、低分子量可塑剤を使用することなく、完全に製造され得る。

これは、 $2,000 [cm^3 \cdot 100 \mu m / m^2 \cdot d \cdot bar]$  ないし  $10 [g \cdot 100 \mu m / m^2 \cdot d \cdot bar]$  を超える高い酸素透過性  $P_o$  および水蒸気透過性  $P_w$  において特徴的である。通常の厚さ  $100 \mu m$  のフィルム  $1 m^2$  を、1日当たり、1バールの分圧差で透過する酸素量 ( $cm^3$ ) および水素量 ( $g$ ) を表わす。

重合は多段階的に行い、単官能的に、例えば硬質ブロックAの製造で開始するのが好ましい。すなわち単量体の一部を反応器に装填し、開始剤の給送により重合を開始する。単量体および開始剤の計量給送から予測可能の特定の連鎖形成を達成するため、次の第2単量体給送を行う前に、高収率(99%以上)が達成されるまで処理を続行するのが好ましい。ただし、これは必須不可欠ではない。

単量体給送の順序は、予定されているブロック構造により決定される。単官能性開始の場合には、例えば、まずビニル芳香族化合物を装填するか、または直接的に給送する。次いで、ジエンとビニル芳香族化合物をなるべく同時に給送する。ジエン対ビニル芳香族化合物の量割合、ルイス塩基の量割合および化学的構造ならびに温度により、ブロック  $B/A$  の構造、構成が決定される。本発明において、ジエンの、ビニル芳香族化合物を含めた全量に対する重量割合は、25%から70%とする。次いで、ビニル芳香族化合物の添加により、ブロックAが重合形成され得る。必要な重合体ブロックは、またカップリング反応により相互結合され得る。2官能性開始の場合には、まず  $B/A$  ブロックが、次いでAブロッ

クが形成される。

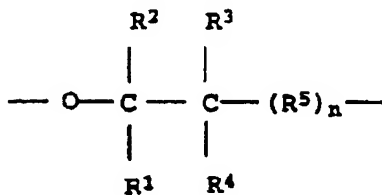
その後の処理は、常法により行われる。攪拌反応器を使用し、イソプロパノールのようなアルコールでカルボアニオンをプロトン化し、さらに次の処理をする前に、慣用の態様で、 $\text{CO}_2$ /水により強酸値に調整し、重合体を酸化防止剤およびラジカル捕獲剤（トリスノイルフェニルホスファイト（TNPP）または $\alpha$ -トコフェノール（ビタミンE）または商品名Irganox 1076ないしIrganox 3052で入手可能）で安定化させ、溶媒を慣用の方法で蒸散、除去した後、押出機により顆粒化する。この顆粒には、他のゴムと同様に、Acrawax（登録商標）、Besquare（登録商標）、Aerosil（登録商標）のような抗粘着剤を添加することができる。

基本的に、あらゆる種類の合成樹脂と同様に、本発明による合成樹脂混合物も有利な効果を示す。適当なサーモプラスト、デュロプラストは、例えばクンストシュトフ、タッシェンブーフ（1989年刊）に記載されており、このようなサーモプラストないしデュロプラスト樹脂の製造方法はこの分野の技術者には周知である。以下において、若干の好ましい合成樹脂について詳述する。

ポリオキシメチレン単独重合体および共重合体は、この分野の技術者に周知であり、また各種文献に記載されている。このような重合体は、重合体主鎖に繰り返し単位、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ を少なくとも50モル%含有している。

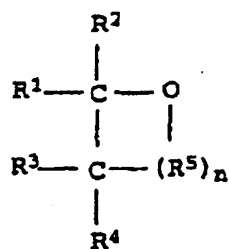
この単独重合体は、一般的にホルムアルデヒドないしトリオキサンの重合により好ましくは適当な触媒の存在下において製造される。

本発明において、ポリオキシメチレン共重合体は、上記繰り返し単位 $-\text{CH}_2\text{O}-$ の他に、50モル%までの、好ましくは0.1から20、ことに0.3から10モル%までの繰り返し単位



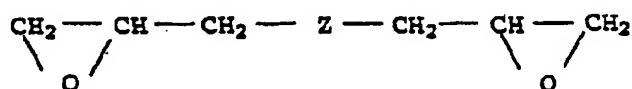
を有するのが好ましい。

式中の $R^1$ から $R^5$ は、相互に無関係に、それぞれ水素原子、 $C_1-C_4$ アルキルまたは $C_1-C_4$ ハロゲン置換アルキルを、 $R^5$ は $-CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $C_1-C_4$ アルキル置換もしくは $C_1-C_4$ ハロアルキル置換メチレン基、またはこれに対応するオキシメチレン基を意味し、 $n$ は0から3の範囲内の数値を意味する。これらの基は、環式エーテルの開環により共重合体中に導入されるのが好ましい。好ましい環式エーテルは、下式



により表わされ、かつ式中の $R^1$ から $R^5$ が前述の意味を有する化合物である。具体的に例示すればエチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,3-ブチレンオキシド、1,3-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキセパンが環式エーテルとして挙げられ、またポリジオキソラン、ポリジオキセパンのような線形オリゴホルマールまたはポリホルマールが、モノマーとして例示され得る。

同様に、例えばトリオキサン、上述した環式エーテルおよび第3のモノマー、ことに下式、



で表わされ、 $Z$ が化学結合、 $-O-$ 、 $-OR O-$  ( $R$ は $C_1-C_4$ アルキレンまたは $C_1-C_4$ シクロアルキレンを意味する) 場合の2官能性化合物の反応により得られるオキシメチレン三元重合体も適当である。

この種の単量体としては、エチレングリシド、ジグリシジルエーテル、グリシジルとホルムアルデヒド、ジオキサンまたはトリオキサン (モル割合2:1) から得られるジエーテル、2モルのグリシジル化合物と、1モルの炭素原子数2から8の脂肪族ジオールから得られるジエーテル、例えばエチレングリコールのジ

グリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、シクロブタン-1, 3-ジオール、1, 2-プロパンジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジオールが適当である。

上述した単独重合体および共重合体の製造方法自体は、この分野の技術者には周知であり、また諸文献に記載されているので、ここでは詳述を省略する。

好ましいポリオキシメチレン共重合体は、少なくとも150℃の融点、5000から20000、ことに7000から150000の分子量(重量平均)  $M_w$  を有する重合体である。連鎖末端においてC-C結合を有する。末端安定化ポリオキシメチレン重合体がことに好ましい。

適当なポリカルボナートはそれ自体公知であって、例えば西独特願公告1300266号公報に示されているような界面重縮合反応、または同公開1495730号公報に示されるような、ビスフェニルカルボナートとビスフェノールとの反応により得られる。好ましいビスフェノールは、2, 2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、以下にもビスフェノールとして示される化合物である。

ビスフェノールAの代わりに、他の芳香族ジヒドロキシ化合物、ことに2, 2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 6-ジヒドロキシナフタリン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、1, 1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、またはこれらの混合物も使用され得る。

ことに好ましいポリカルボナートは、ビスフェノールAを主体とするもの、またはビスフェノールと、30モル%までの上述芳香族ジヒドロキシ化合物との混合物である。

これらポリカルボナートの相対粘度は、一般的に1.1から1.5、ことに1.28から1.4(ジクロロメタン中の0.5重量%溶液として、25℃で測定)である。

適当なポリエステルも、それ自体公知で、各種文献に記載されているものである。芳香族ジカルボン酸から製造され、主鎖中に芳香族環を有するものである。



。芳香族環は、例えば塩素、臭素のようなハロゲン、またはメチル-エチル、*i*ないし *n*-プロピル、*n*-ないし *t*-ブチルのような C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルで置換されているともよい。

これらのポリエステルは、芳香族カルボン酸、そのエステルまたはその他エステル形成誘導体と、脂肪族ジヒドロキシ化合物との、それ自体公知の反応により製造され得る。

好ましいジカルボン酸としては、ナフタリンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸またはこれらの混合物が挙げられる。芳香族ジカルボン酸の10モル%までは、脂肪族または脂環式ジカルボン酸、例えばアジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ドデカンジ酸、シクロヘキサンジカルボン酸で代替され得る。

脂肪族ジヒドロキシ化合物としては、炭素原子数2から6のジオール、ことに1,2-エタングジオール、1,4-ブタングジオール、1,6-ブタングジオール、1,6-ヘキサングジオール、1,4-ヘキサングジオール、ネオペンチルグリコールまたはこれらの混合物が好ましい。

ことに好ましいポリエステルとしては、炭素原子数2から6のアルカンジオールから誘導される、ポリアルキレンテレフタレートが挙げられる。

ポリエステルの粘度数は、60から200 ml/g (重量割合1:1のフェノール/ο-ジクロロベンゼン混合溶媒中の0.5重量%溶液として25℃で測定)である。

ポリ(メタ)アクリレートとしては、ことにポリメチルメタクリレート(PMMA)、ならびにメチルメタクリレートと、40重量%までの共重合可能単量体との共重合体、例えば市販品BASF社のLucryl(登録商標)、Roehm社のPlexiglas(登録商標)である。

部分的結晶性、ことに線形のポリアミド-6、ポリアミド-6,6、ポリアミド-4,6、ポリアミド-6,12、これらを主体とする部分的結晶性コポリアミドが適当である。さらに、酸構成成分が完全にまたは部分的に、アジピン酸および/またはテレフタル酸および/またはイソフタル酸および/またはコルク酸および/またはセバチン酸および/またはアゼライン酸および/またはドデカンジ

カルボン酸および／またはシクロヘキサンカルボン酸から成り、そのジアミン構成成分が、完全にまたは部分的に、*m*-および／または*p*-キシレンジアミンおよび／またはヘキサメチレンジアミンおよび／または2, 2, 4-および／または2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミンおよび／またはイソホロンジアミンから成る部分的結晶性ポリアミドも使用され得る（エンサイクロペディア、オブ、ポリマーズ11巻、315頁以降参照）。

組成成分（P2）として適当なポリアミドの分子量 $M_n$ （数平均）は、5000から100000、ことに10000から80000の範囲であるのが好ましい。

例えば、相対粘度2.2から4.5（96重量%濃度の硫酸中、0.5重量%濃度＝0.5g/100mlの溶液として、25℃で測定）を有する部分的結晶性の線形ポリアミドが適当である。好ましいポリアミドは、全体的または部分的に、7から13の環員を有するラクタム、例えばポリカプロラクタム、ポリカプリルラクタム、ポリラウリルラクタムから誘導されるポリアミドである。

さらに他の適当なポリアミドは、ジカルボン酸と、1種類もしくは2種類のジアミンから得られるポリアミドである。適当なジカルボン酸は、例えば炭素原子数6から12、ことに6から10のアルカンジカルボン酸、ことにアジピン酸である。ジアミンとしては、例えばアルカンジアミンまたは炭素原子数4から12、ことに4から8のシクロアルカンジアミン、例えばヘキサメチレンジアミン、*m*-キシレンジアミン、ビス（4-アミノフェニル）メタン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（4-アミノフェニル）プロパン-2, 2またはこれらの混合物である。

ことに、ポリアミド-6（ポリカプロラクタム）、ポリアミド-6, 6（ポリヘキサメチレンアジピンアミド）および少なくとも80重量%までが、繰り返し単位 $[-NH-(CH_2)_4-NH-CO-(CH_2)_4-CO-]$ で構成されているポリアミドが工業的に重要である。この最後に述べたポリアミドは、1, 4-ジアミノブタンとアジピン酸との縮合により製造される。適当なポリアミド製造方法は、例えばヨーロッパ特願公開38094号、38582号、39524号各公報に記載されている。

僅少量の、ことに約10重量%までの、他の縮合可能化合物、ことに他のアミド形成化合物、例えば $\alpha$ ,  $\omega$ -アミノ酸またはN-カルボン酸無水物 (Leuchs 無水物) を有するポリアミドも同様に適当である。

本発明による重合体混合物の組成分P2として好ましいのは、下記の構造を有する部分的芳香族コポリアミドである。

すなわち、好ましい部分的芳香族コポリアミドP2は、組成分として、テレフタル酸とヘキサメチレンジアミンから誘導される単位 (P21) を、40から90重量%含有する。テレフタル酸の僅少部分、好ましくは使用される芳香族ジカルボン酸の全量に対して10重量%を超えない部分は、イソフタル酸または他の芳香族ジカルボン酸により、好ましくはパラ位カルボキシ基において、代替され得る。

テレフタル酸とヘキサメチレンジアミンから誘導される単位の他に、部分的芳香族コポリアミドは、 $\epsilon$ -カプロラクタムから誘導される単位 (P22) および/またはアジピン酸とヘキサメチレンジアミンから誘導される単位 (P23) を含有する。

$\epsilon$ -カプロラクタムから誘導される単位は、50重量%まで、好ましくは20から50重量%、ことに25から40重量%を占めるが、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンから誘導される単位は60重量%まで、好ましくは30から60重量%、ことに35から55重量%を占める。

コポリアミドは、また $\epsilon$ -カプロラクタム単位と、アジピン酸およびヘキサメチレンジアミンの単位とから構成され得る。この場合、芳香族基を持たない単位を少なくとも10重量%、ことに少なくとも20重量%有するのが好ましい。 $\epsilon$ -カプロラクタムと、アジピン酸およびヘキサメチレンジアミンから誘導される単位の割合については、ことに制約はない。

ことに好ましい部分的芳香族コポリアミドの融点は、例えば260℃から300℃を超える範囲であり、このように高い融点は、また75℃、ことに85℃以上の高いガラス転移点に関係する。

テレフタル酸および、ヘキサメチレンジアミンと、 $\epsilon$ -カプロラクタムとから成る2元コポリアミドは、テレフタル酸およびヘキサメチレンジアミンから誘導

される単位を、ほぼ70重量%の割合で含有し、300℃以上の融点110℃以上のガラス転移点を示す。

上述のテレフタル酸およびアジピンサンと、 $\epsilon$ -カプロラクタムとを基礎とする2元コポリアミドは、前二者から誘導される単位をほぼ55重量%含有する場合において、300℃以上の融点を示すが、この場合のガラス転移点は、アジピン酸ないしアジピン酸／ヘキサメチレンジアミンの代わりに $\epsilon$ -カプロラクタムを含有する2元コポリアミドの場合程高くない。

適当な部分的芳香族コポリアミドは、ヨーロッパ特願公開129195号、同129196号公報に記載されている方法により製造され得る。

本発明混合物において、組成分(P2)として、さらに他の無定形ポリアミドが使用され得る。前述した単量体を基礎として、結晶阻止側鎖基を有する単一もしくは複数の単量体を縮合させ、これにより原則的に透明なポリアミドが得られる。

本発明による成形材料の組成分P2として適当な重合体の例として、さらに部分的結晶ポリオレフィン、ことにエチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1のようなオレフィンの単独重合体または共重合体を使用され得る。ことに適当なポリオレフィンは、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1である。一般的に、ポリエチレン(PE)は、高密度PE(HDPE)、低密度PE(LDPE)、線形低密度PE(LLDPE)に分別される。

組成分P2としてことに適当なポリオレフィンは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン-1、ことにポリエチレン、ポリプロピレンである。ポリオレフィンは、オレフィンの他に、少量の他の単量体を含有し得る。ことに適当であるのは、例えばオクテンもしくはヘキセン分を多量に含有するエチレン／オクテン共重合体またはエチレン／ヘキセン共重合体(市販品としては、例えばダウ、ケミカル社のAffinity(登録商標)、Engage(登録商標))である。

本発明の他の実施態様において、組成分P2として、アイオノマーが使用され

る。これはカルボキシル基を有する単量体、例えばアクリル酸、メタクリル酸を重合含有する、上述したようなポリオレフィン、ことにポリエチレンである。酸基は、一般的にNa、Ca、Mg、Alのような金属のイオンにより、熱可塑性加工可能なイオン性もしくはイオン架橋ポリオレフィンに転化される（例えば米国特許3264272号、3404134号、3355319号、4321337号明細書参照）。ただし、酸基含有ポリオレフィンを金属イオンで転化することは、必ずしも必要不可欠ではない。一般的にゴム様特性を有し、部分的に他の共重合可能単量体を含有する、遊離酸基含有ポリオレフィン、例えば（メタ）アクリラートも、本発明の組成分P2として適する。

組成分P2としては、例えば英国特許1078234号、米国特許4010147号各明細書、ヨーロッパ特願公開135938号公報、「ポリマー」29/6、1016-1020（1988）におけるC. K. シャムらの報文に記載されているような芳香族ポリエーテルケトンも使用され得る。これらのポリエーテルケトンは、リチウムカルボナートのようなアルカリ金属カルボナートの存在下、極性、中性溶媒中において、ビスフェノールとビス（ハロゲンアリール）ケトンとを反応させることにより得られる。このような反応生成物として、典型的であるのは、例えば、ヒドロキノンと、4,4'-ジフルオロベンゾフェノンから得られる生成物である。

組成分P2として、さらに適当な重合体は、ポリアリーレンスルフィド、ことにポリフェニレンスルフィドであって、その製造方法は、例えば米国特許3354129号、同3786035号各明細書、ヨーロッパ特願公開171021号公報に記載されている。

本発明による熱可塑性成形材料の組成分P2として、さらに熱可塑性ポリウレタンも使用される。この熱可塑性ポリウレタンおよび製造方法は公知であり、例えば西独特願公開3628562号明細書に記載されている。

さらに、結晶ポリアリラート（液晶ポリマー、線形ポリイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリヒダントイン、ポリピロール、ポリホスファゼン、ポリシリコン）も組成分P2として適当である。

当然のことながら、熱可塑性エラストマーP1も、デュロプラスト材料P2、

例えばフェノール樹脂、クレゾール樹脂、キシレノール樹脂、レゾルシン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、架橋ポリメタクリラート、不飽和ポリエステル樹脂、フェノールアクリラート樹脂、エポキシド樹脂、イソシアナート樹脂ならびに、いわゆるハイブリッドプレポリマーに組み入れられる。

混合物組成分 P 2 としては、さらにアリルエステル樹脂、ポリウレタン、例えば半硬質 R I M ( 反応射出成形 ) 材料、硬質および半硬質インデグラルフォーム - R I M、硬質エラストマーポリウレタン成形樹脂、硬質から軟質までの発泡体材料が使用され得る。

本発明による重合体混合物の組成分 P 2 としてことに好ましいのは、非結晶性共重合体、例えばメタクリラート／アクリラート／スチレン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体 ( A B S )、アクリロニトリル／スチレン／アクリルエステル共重合体 ( A S A )、メタクリラート／ブタジエン／スチレン共重合体 ( M B S )、耐衝撃性ポリスチレン ( H I P S )、さらに単独重合体としてポリスチレン、ポリメチルメタクリラート ( P M M A )、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリルアミドである。これらの重合体は、例えば A B S、A S A、M B S、さらには耐衝撃性ポリスチレンの場合、連続相 ( しばしば硬質相またはマトリックスと称される ) と非連続相 ( 一般的にゴム相ないし軟質相と称される ) の 2 相から成る。従って本発明における組成分 P 2 は、単に硬質相のみから成る単一相重合体 ( 例えばポリスチレン、P M M A )、2 相重合体 ( 例えば A B S、A S A、M B S、耐衝撃性ポリスチレン )、非グラフト化、グラフト化、または強化された軟質相のみから成る重合体 ( 例えば A B S、A S A、M B S、耐衝撃性ポリスチレンに含有されるゴム分 ) である。

本発明による耐衝撃性ポリスチレン、通常のパリスチレン、これらの製造方法、これらの構造、特性は、例えば A n g e w . C h e m . 2 0、3 4 4 - 3 6 1 ( 1 9 8 1 ) における A . エヒテ、F . ハーフ、J . ハンブレリットの報文、カルル、ハンゼル、フェルラーク社刊 ( 1 9 6 8 ) 「クンストシュトフハントブーフ」ポリスチロールの項に記載されている。

硬質相を形成するのに適当な単量体は、例えばスチレン、その誘導体、ことに  $\alpha$  - メチルスチレン、 $\alpha$  - クロロスチレン、p - クロロスチレン、2, 4 - ジク

ロロスチレン、p-メチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、o-, p-ジビニルベンゼン、p-メチル- $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロロ- $\alpha$ -メチルスチレン、ことにスチレンと、 $\alpha$ -メチルスチレンである。

アクリル、メタクリル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリラート、エチルアクリラート、n-およびイソプロピルアクリラート、n-およびi-ブチルアクリラート、tert-ブチルアクリラート、2-エチルヘキシルアクリラート、メチルメタグリラート、エチルメタクリラート、n-およびi-プロピルメタクリラート、n-およびi-ブチルメタクリラート、tert-ブチルメタクリラート、シクロヘキシルメタクリラート、イソボルニルメタクリラート、マレイン酸無水物、その誘導体、例えばマレイン酸エステル、マレイン酸ジエステル、マレインイミドことにアルキルマレインイミドであって、ことに好ましいのはアクリロニトリル、メチルメタクリラート、マレイン酸無水物、フェニルマレインイミドである。

適当な単独重合体、共重合体としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリラート、スチレン/アクリロニトリル共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体、スチレン/フェニルマレインイミド共重合体、スチレン/メチルメタクリラート共重合体、スチレン/アクリロニトリル/無水マレイン酸共重合体、スチレン/アクリロニトリル/フェニルマレインイミド共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン/アクリロニトリル/メチルメタクリラート共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン/アクリロニトリル/tert-ブチルメタクリラート共重合体、スチレン/アクリロニトリル/tert-ブチルメタクリラート共重合体である。

本発明における組成分P2として、さらにポリカルボナートまたはこれと後述するグラフト共重合体およびサーモプラストとの混合物が使用され得る。この場合、ポリカルボナートが5から95重量%、混合組成分B1+B2が5から95重量%の割合になされる。このような混合物は、Bayer社によりBayblend（登録商標）、BASF社によりTerblend（登録商標）の商標で市販されている、これらはポリカルボナートと、ABS、ASA重

合体との混合物である。

サーモプラスチクP2として、さらにポリカルボナート／ポリシロキサンブロック共重合体、ポリカルボナート／ポリエーテルブロック共重合体、ポリカルボナート／ポリエステルブロック共重合体も使用され得る。

本発明において、サーモプラスチクとしてさらにポリエステルカルボナートも使用され得る。これは、芳香族ジカルボン酸と、場合により炭酸ないしその誘導体、例えばホスゲン、ジアルキルカルボナート、ジアリールカルボナートから形成される、少なくとも一般式(I)の芳香族ビスフェノールである。適当なジカルボン酸は、例えばオルトフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、*t*-ブチルイソフタル酸、3,3'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、トリメチル-3-フェニルインダン-4,5-ジカルボン酸である。さらに本発明における硬質組成分として、ポリビニリデンクロリド、ポリビニルクロリド(PVC)のようなハロゲン化重合体も使用され得る。PVCは変性して使用するのが好ましく、そのためには低分子量可塑剤(例えばジオクチルフタレート、ジオクチルアジバート)および／または重合体化合物が使用される。

PVCは懸濁重合、乳化重合、塊状重合により製造され得る。PVCと可塑剤の混合物は、原則としてさらに加工安定化剤を含有する。

可塑剤なしに加工可能なPVCは、エラストマーにビニルクロリドをグラフト懸濁重合することにより製造されるのが好ましい。このエラストマーはポリブタジエンゴムおよび／またはポリアクリレートゴムから成る。

さらに塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリビニルアセタート、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリメチルペンテン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／パーフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体、ポリビニリデンフルオリド、ポリビニルフルオリド、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレン／クロロトリフルオロエチレン共重合体も使用され得る。



セルロースアセタート、セルロースプロピオナート、セルロースアセトブチラートのようなセルロール誘導体も使用に適する。

ポリフェニレンエーテル P 2 は、それ自体公知である。

P 2 としてさらに、ベンゼン核において一方の単位のエーテル酸素が隣接単位に結合されている、置換、ことにジ置換ポリフェニルエーテルを主体とする化合物が使用される。2-位および/または6-位における酸素が置換されているポリフェニルエーテルが好ましい。置換基としては、塩素、臭素のようなハロゲン原子、炭素原子数1から4の、 $\alpha$ -位に第3水素原子を持たないアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル基が挙げられる。このアルキル基自体が、塩素、臭素のようなハロゲン原子またはヒドロキシル基により置換されていてもよい。さらに他の置換基としては、炭素原子数4までのアルコキシ基、あるいは場合によりハロゲンおよび/またはアルキルで置換されているフェニル基が挙げられる。同様に適当であるのは、種々のフェノールの共重合体、例えば2,6-ジメチルフェノールと、2,3,6-トリメチルフェノールの共重合体である。当然のことながら、各種のポリフェニルエーテルの混合物も使用され得る。

ポリフェニルエーテルの例としては、ポリ(2,6-ジラウリル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジエトキシ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メトキシ-6-エトキシ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エチル-6-ステアリルオキシ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジベンジル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エトキシ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,5-ジブromo-1,4-フェニレンエーテル)が挙げられる。

本発明におけるポリフェニレンエーテルは、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸で変性されているものも含む。このようなポリフェニレンエーテルは、ことにWO 87/00540 公報に記載されている。

ポリフェニレンエーテルの物性として、30℃、クロロホルム中で測定して、

0.2 から 0.7 d l / g の極限粘度を示すものが好ましい。

この極限粘度は、平均分子量（重量平均） $M_w$  10000 から 50000、好ましくは 25000 から 50000、ことに 40000 から 50000 に相当する。

ポリフェニレンエーテル P 2 との好ましい混合物は、例えば

(P 1) 1 から 80 重量%、好ましくは 2 から 60 重量%、ことに 3 から 40 重量%、

(P 2) ポリフェニレンエーテル 5 から 99 重量%、好ましくは 20 から 98 重量%、ことに 30 から 97 重量%、

であって、このポリフェニレンエーテルは、95 重量%まで、好ましくは 50 重量%まで、ビニル芳香族重合体および／またはポリアミドで代替されていてもよい。

ポリフェニレンエーテル／ポリアミド混合物の場合、

(a) 59.95 から 99.95 重量%の非変性ポリフェニレンエーテル、

(b) 0 から 40 重量%のビニル芳香族重合体、

(c) 0.05 から 5 重量%の (c 1)  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ジカルボニル化合物、

(c 2) 重合可能二重結合を有するアミド基含有単量体および (c 3) 重合可能二重結合を有するラクタム基含有単量体のうちから選択される少なくとも 1 種類の化合物、

(d) 0 から 5 重量%のラジカル開始剤を反応させることにより変性されたポリフェニレンエーテルを使用するのが好ましい。上記 (a) から (d) の合計量に対する重量%は、2軸押出機のような適当な混合、混練装置において、240 から 375℃で、0.5 から 15 分間にわたり計量、混合される。

組成分 P 2 としては、もちろん組成分 P 1 と構造的に類似する重合体も使用され得る。このような重合体としては、例えば BASF 社の Styrolux（登録商標）、フィリップス、ペトロリウム社の K-Resin（登録商標）、フィナ社の Finaclear（登録商標）のような線形および／または星形スチレン／ブタジエンブロック共重合体も使用され得る。

また、ことに長いブロック S（原則的にポリスチレンブロック S）を持ってお

り、かつ組成分 P 1 と、例えば上述した線形および／または星形スチレン／ブタジエンブロック共重合体との間の「相容性媒介剤」として作用するポリスチレン（ガラス様透明性もしくは耐衝撃性）のような重合体を含有することもできる。

軟質相としては、慣用の適当なゴムを使用することができる。例えば天然ゴム、エピクロロヒドリンゴム、エチレン／ビニルアセタートゴム、ポリエチレン／クロロスルホンゴム、シリコーンゴム、ポリエーテルゴム、ジエンゴム、水素化ジエンゴム、アクリラートゴム、エチレン／プロピレンゴム、エチレン／プロピレン／ジエンゴム、ブチルゴム、フルオログムなどが使用される。アクリルゴム、エチレン／プロピレンゴム（EPゴム）、エチレン／プロピレン／ジエンゴム（EPDMゴム）が好ましく、ことにブタジエン／イソプレンゴム、ジエンゴム、シリコーンゴムが好ましい。

アクリルゴムとしては、ことに少なくとも部分的にブチレアクリラート、ヘキシルアクリラート、オクチルアクリラートまたは2-エチルヘキシルアクリラートが使用されている、1種類もしくは複数種類のC<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>アルキルアクリラートが好ましい。これらのアルキルアクリラートゴムは、30重量%までの硬質重合体形成単量体、例えばビニルアクリラート、（メタ）アクリロニトリル、スチレン、置換スチレン、メチルメタクリラート、ビニルエーテルを重合含有してもよい。アクリラートゴムは、さらに10重量%までの、ことに1から5重量%の架橋作用多官能性単量体（架橋モノマー）を含有し得る。これらの単量体としては、例えば2個またはそれ以上の共重合二重結合を有する単量体を使用される。

ジエンゴムとしては、例えばブタジエン、イソプレン、ビベリレン、クロロプレンのような、炭素原子数4から8の共役ジエンの単独重合体、このようなジエン相互の共重合体、このようなジエンとスチレン、アクリルまたはメタクリル化合物（例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ブチルエステル、アクリル酸エチルヘキシルエステル、メチルメタクリラート）との共重合体が挙げられる。ことに好ましいジエンゴムは、商業的に入手可能なブタジエンゴム、ブタジエン／スチレンゴム、ブタジエン／アクリロニトリルゴム（例えばシェル社のCariflex（登録商標）、フィナ社のFinaprene（登録商標）、アサヒ社のTufprene、エクソン社

の Exxelior (登録商標)、エニケム社の Europrene (登録商標) ) などである。

また適当なシリコーンゴムは、一般式  $R_2SiO_2$ 、 $RSiO_2$ 、 $/_2$ 、 $R_2SiO_2$ 、 $/_2$ 、 $SiO_2$ 、 $/_2$  (式中の R は 1 価残基) の単位から成る架橋シリコーンゴムである。個々のシロキサン単位の量は、式  $R_2SiO_2$  の単位 100 に対して、10 モルまでの  $RSiO_2$ 、 $/_2$  単位、1.5 モルまでの  $R_2SiO_2$ 、 $/_2$  および 3 モルまでの  $SiO_2$ 、 $/_2$  単位である。R は炭素原子数 1 から 18 の飽和炭化水素基、例えばフェニル、アルコキシ、または低活性ラジカル基、例えばビニルプロピル、メルカプトプロピルである。全基 R の少なくとも 80 % はメチルであるのが好ましく、ことにメチルとエチルもしくはフェニルとの組み合わせであるのが好ましい。

軟質組成分としては、また多段構造重合体 (いわゆるコア/シェル構造ポリマー) が使用される。例えばゴム弾性コア (ガラス転移点  $T_g < 5^\circ C$ ) を、硬質シェル ( $T_g > 75^\circ C$ ) で包囲する構造のポリマーである。

本発明による組成分 P1 と P2 は、实际的に任意の量割合、例えば P1 を 0.1 から 99.9 重量%、ことに 10 から 90 重量%、P2 を 0.1 から 99.9 重量%、ことに 10 から 90 重量% の割合で使用され得る。

本発明の重合体混合物の組成分 P3 として、例えば安定剤、酸化抑制剤、抗熱分解剤、抗紫外線分解剤、滑剤、離型剤、顔料、染料のような着色剤、繊維、粉末状の充填、補強剤、核生成剤、可塑剤などの添加剤、成形加工助剤が使用される。その使用量割合は 70 重量%、ことに 40 重量% を超えないのが好ましい。

酸化抑制剤、熱分解防止剤としては、周期表 I 族の金属、例えばナトリウム、カリウムおよび/またはリチウムのハロゲン化物、場合により銅 (I) ハロゲン化物、例えば塩化物、臭化物、沃化物、立体障害フェノール、ヒドロキノンなどとの組み合わせが、熱可塑性成形材料全量に対して 1 重量% までの割合で使用される。

対紫外線安定剤としては、成形材料に対して 2 重量% までの割合で、置換レゾルシン、サリチラート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンが使用される。

さらに着色剤としてニグロシンのような有機染料、二酸化チタン、硫化カドミ

ウム、セレン化カドミウム、フタロシアニン、ウルトラマリーナブルー、カーボンブラックのような顔料、および繊維状、粉末状充填、補強剤が使用される。後者の例としては、カーボンファイバー、グラスファイバー、無定形珪酸、アスベスト、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、炭酸マグネシウム、カオリン、石英粉末、長石粉末などが挙げられる。このような充填、補強剤は、一般的に50重量%まで、ことに35重量%までの割合で使用される。

核形成剤としては、例えばタルク、弗化カルシウム、ナトリウムフェニルホスフィナート、酸化アルミニウム、二酸化珪素、ナイロン22などが使用される。

原則的に1重量%までの割合で使用される滑剤、離型剤の例としては、ステアリン酸のような長鎖脂肪酸、その塩（例えばカルシウムステアリン酸塩、亜鉛ステアリン酸塩）、そのエステル（例えばステアリルステアラート、ペンタエリトリットステアラート）、アミド誘導体（エチレンビスステアリルアミド）が挙げられる。またフィルムないしシート加工処理を良好ならしめるために、本発明による成形材料に0.1重量%までの、無定形性または結晶性珪酸、炭酸カルシウムまたは珪酸アルミニウムを添加してもよい。

可塑剤としてはフタル酸ジオクチルエステル、フタル酸ジベンジルエステル、フタル酸ブチルベンジルエステル、炭化水素オイル、N-(n-ブチル)ベンゾスルホンアミド、o-、p-トリルエチルスルホンアミドなどが添加され得る。

また耐燃焼性を改善するために、サーモプラスティック用難燃化剤として周知の、燐化合物、ことに赤燐を主体とする剤が使用され得る。

本発明による成形材料の製造は、それ自体公知の方法で行われる。好ましい実施態様においては、組成分P2の熔融体に、組成分P1およびP3を添加して製造される。このために押出機、例えば1軸ないし2軸押出機または、ブラーベンダーミル、パンベリーミルのような可塑化処理装置が使用される。

本発明による重合体混合物は、良好な機械特性（動静、靱性）、良好な熱安定性、成形体加工の際の僅少な収縮性を示す。

従って、この成形材料は、シートロール、波形ベロー、ゴムベロー、マット、床面カバー、靴底、カーペット裏打、人造皮革（レザー）、吹込成形体、異形押出成形体、射出成形体、筒状押出成形体、3次元押出成形体など多様な製品、半

製品の製造に適する。

### 実施例

西独特願公開4420952号公報の方法による組成分P1-1からP1-3の製造

加熱、冷却可能の50リットル容積の特殊鋼製、攪拌器附設反応器を、窒素で掃気し、シクロヘキサンに溶解させたs-ブチルリチウムおよび1,1-ジフェニルエチレン（モル割合1:1）の溶液を装填して、煮沸し、乾燥した。

次いで、22.8リットルのシクロヘキサンを装填し、42ミリリットルの開始剤としてのS-ブチルリチウム、65.8ミリリットルのテトラヒドロフラン、下表1に記載された量（g）のスチレン（S）およびブタジエン（B）を、所定のサイクルで添加した。また重合反応時間（t）（分）、当初および終末温度 $T_A$ 、 $T_E$ （ $^{\circ}\text{C}$ ）を単量体給送時間に対して、重合反応時間を十分に長く設定した。

反応混合物の温度は、反応器に附設された加熱、冷却装置により調整される。反応終了（単量体消尽）後、エタノールで無色となるまで滴定し、反応混合物を1.5倍過剰量の蟻酸で酸性化した。次いで34gの市販安定剤、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリラート（チバ、ガイギー社のIrganox（登録商標）3052）と、82gのトリスノニルフェニルホスファイトを添加した。

この溶液を脱気押出機（3ドーム、前方および後方脱気口）において200 $^{\circ}\text{C}$ で処理し、顆粒化した。この顆粒に混合装置で5gの滑剤としてのビスステアールアミド（Acrawax）を添加、混合した。

表 1

	組成分 P1-1	組成分 P1-2	組成分 P1-3
THP (ml)	65.8	65.8	65.8
s-BuLi (ml)	42	42	42
スチレン 1 (g)	1008	1008	1008
T(A)/T(E) (°C)	30/77	30/70	30/70
時間 (分)	12	30	30
ブタジエン 1 (g)	1120	1120	1120
スチレン 2 (g)	1412	1412	1412
T(A)/T(E) (°C)	77/102	68/96	68/96
時間 (分)	14	17	17
ブタジエン 2 (g)	1120	1120	1772
スチレン 3 (g)	1412	1412	760
T(A)/T(E) (°C)	73/95	60/84	60/89
時間 (分)	10	12	16
ブタジエン 3 (g)	1120	1120	1120
スチレン 4 (g)	1412	1412	1412
T(A)/T(E) (°C)	74/88	64/83	64/83
時間 (分)	26	6	6
スチレン 5 (g)	1008	1008	1008
T(A)/T(E) (°C)	74/85	70/76	70/76
時間 (分)	14	14	14
Mn (g/mol)	119 000	107 000	118 000
Mp (g/mol)	158 000	141 000	156 000
Mw (g/mol)	180 000	159 000	176 000

## 組 成 分 P 2

( P 2 - 1 ) ポリブタジエン分 26 重量%、Mw 90000 g/モル、MVR  
( 200 °C、5 kg ) 25 ml / 10' の、明確に分離されたブロック移行を示

す、線形スチレン／ブタジエン／スチレン3元ブロック共重合体（BASF社、Styrolux（登録商標）KR2691）。

（P2-2）ABSポリマー。

70重量％が、スチレン／アクリロニトリル（67／33重量％）共重合体（SAN）（シェル）、 $VZ = 80 \text{ ml/g}$ （23℃、0.5％溶液で測定）

30重量％が、ポリブタジエン（架橋）60重量％と、スチレン／アクリロニトリル共重合体（70／30）40重量％から成るグラフト共重合体（コア）（BASF社、Terluran（登録商標）967K）。

（P2-3）高圧ポリエチレン。

MFI（190℃／2.16kg） $1.5 \text{ g/10'}$ 、密度 $0.919 \text{ g/cm}^3$ （BASF社、Lupolen（登録商標）1800）。

（P2-4）ポリスチレン。

$VZ = 74 \text{ ml/g}$ （23℃、0.5％溶液で測定、MVR（200℃／5kg） $= 25 \text{ ml/10'}$ （BASF社、ポリスチレン144c）。

（P2-5）耐衝撃性ポリスチレン

（HIPS）ポリブタジエン分8重量％、軟質相平均粒径 $2.5 \mu\text{m}$ （ $VZ = 70 \text{ ml/g}$ 、23℃、0.5％トルエン溶液で測定）（BASF社、ポリスチレン476L）。

（P2-6）SAN共重合体（75／25）。

$VZ = 60 \text{ ml/g}$ （23℃、0.5％トルエン溶液で測定）、MVR（200℃／21.6kg） $= 27 \text{ ml/10'}$ （BASF社、Luran（登録商標）358N）

（P2-7）ポリカルボナート

$VZ = 62 \text{ ml/g}$ （23℃で0.5％クロロホルム溶液で測定）、MVR（260℃、5kg） $= 8 \text{ ml/10'}$ （バイエル社、Makrolon（登録商標）2800）

（P2-8）ポリプロピレン。

融点 $162^\circ\text{C}$ 、MVR（230℃、2.16kg） $= 2.4 \text{ ml/10'}$ 、密度



$= 0.907 \text{ g/ml}$  (BASF社、Novolen (登録商標) 1100)

(P2-9) スチレン／メチルメタクリラート

共重合体 (70/30)。MVR (200℃、5 kg) =  $2 \text{ ml/10'}$ 。

(P2-10) ポリメチルメタクリラート。

MVR (230℃/3.8 kg) =  $2 \text{ ml/10'}$ 、(BASF社、Lucryl (登録商標) 688)。

#### 重合体混合物の製造

上記各組成分 P1 および P2 を、200 から 250℃において、1軸押出機で混練し、顆粒化し、試料を射出成形した。

4mm直径の棒状試料について熱安定性 (ISO 306 によるピカーBテスト)、破断時伸び (ISO 527 による引張りテスト) および耐衝撃性 (ISO 179/1 によるシャルピー衝撃テスト) ならびにメルトフローインデックス (ISO 1133 による MVR) を測定した。

各重合体混合物の組成およびそれぞれの測定結果を下表 2 に示す。

表 2

実施例	組成 (重量%)	ヒカーB テスト [°C]	MVR 200/5 (200°C/5kg) [cm <sup>3</sup> /10分]	引張りテスト					シャルピー 衝撃試験 ISO 179/1 eU + 23°C [KJ/m <sup>2</sup> ]	シャルピー 衝撃試験 ISO 179/1 eA + 23°C [KJ/m <sup>2</sup> ]
				エモジュ ラス [N/mm <sup>2</sup> ]	降伏強さ [N/mm <sup>2</sup> ]	破断強さ [N/mm <sup>2</sup> ]	破断時 延び [%]	破断時荷重 [Nmm/mm <sup>2</sup> ]		
1	10 P1-2 90 P2-9	95.4	3.4	3119	0	63.9	3	61.9	42.8	2.4
2	10 P1-2 90 P2-6	103	2.9	3309	0	69.5	3	62.1	30	2.4
3	10 P1-2 90 P2-8	90.3	34.5	1393	30.7	16.4	333.7	3862.4		5.2
4	10 P1-2 90 P2-5	87.2	6.5	1631	22.4	23.9	618.6	618.4		16.4
5	10 P1-2 90 P2-10	105.7	0.53							
6	25 P1-2 75 P2-9	91.2	4.8	2351	49.6	49.7	3.5	60.9	35.9	2.8
7	25 P1-2 75 P2-6	99.6	4.4	2420	51	44.6	7.1	147.6	47.6	2.9

実施例	組成 (重量%)	ビカーB テスト	MVR 200/5 (200°C/5kg)	引張りテスト					シャルピー 衝撃試験	シャルピー 衝撃試験
				Eモジュ ラス	降伏強さ	破断強さ	破断時 延び	破断時荷重		
		[°C]	[cm <sup>3</sup> /10分]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[%]	[Nmm/mm <sup>2</sup> ]	[KJ/m <sup>2</sup> ]	[KJ/m <sup>2</sup> ]
8	25 P1-2 75 P2-8	76	32	1069	22.6	17.5	114	1258.2	-	ISO, 179/1 eA + 23°C 7 7
9	25 P1-2 75 P2-5	78.5	7.3	1304	20.7	21.9	83.4	833.9	-	-
10	25 P1-2 75 P2-10	99.9	0.9	-	-	-	-	-	-	-
11	20 P1-2 80 P2-1	53	21	-	-	-	69	-	-	-
12	20 P1-2 80 P2-2	84	5.1	-	-	-	12	-	-	-
13	20 P1-2 80 P2-3	76*)	12.2	-	-	-	>400	-	-	-
14	20 P1-2 80 P2-4	68	23	-	-	-	60	-	-	-
15	20 P1-2 80 P2-7	139	1.1	-	-	-	13	-	-	-

\*) ビカーAテスト [°C]

## ポリフェニレン混合物

組成成分 P 1 は上記実施例 1 - 15 の P 1 - 1 から P 1 - 3 と同じものを使用する。

組成分 P 2 として、以下のものを使用する。

( P 2 - 1 1 ) 数平均分子量 2 2 0 0 0 g / モルのポリアミド 6 6 ( B A S F 社、U l t r a m i d ( 登録商標 ) A 3 ) 相対粘度 = 2 . 6 ( 2 5 ℃で 1 % 濃硫酸溶液として測定 ) 。

( P 2 - 1 2 ) 4 0 0 0 0 g / モルの分子量 M w を有するポリ ( 2 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレンエーテル ) 。

( P 2 - 1 3 ) 変性ポリフェニレンエーテル

これは 9 0 重量 % の、換算比粘度 0 . 6 d l / g ( 2 5 ℃で 1 % クロロホルム溶液について測定 ) を有するポリ ( 2 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレンエーテル ) 、 8 重量 % のポリスチレン ( 2 0 0 ℃ / 5 k g 荷重での M F I = 2 4 g / 1 0 分 ) と、 1 . 9 5 重量 % のフマル酸および 0 . 0 5 重量 % の 3 , 4 - ジメチル - 3 , 4 - ジフェニルヘキセンを 2 軸押出機 ( ウェルネル、ウント、プフライダー社の Z S K 3 0 ) に給送し、 2 8 0 ℃で反応させ、次いで脱気圈において 3 0 0 ℃で減圧下に脱気して形成される。押出機中の平均滞留時間は 1 . 5 分である。

( P 2 - 1 4 ) 9 重量 % のポリブタジエンを含有し、 1 . 9 μ m の軟質組成分平均分子粒度を有する耐衝撃性ポリスチレン。硬質マトリックスの V Z = 8 0 m l / g ( 2 3 ℃で 0 . 5 % トルエン溶液について測定 ) 。

( P 2 - 1 5 ) 1 7 重量 % のポリブタジエンを重合含有する耐衝撃性ポリスチレン。軟質組成分の平均粒度 = 3 . 5 μ m 、硬質マトリックスの V Z = 8 0 m l / g ( 2 3 ℃で、 0 . 5 % トルエン溶液につき測定 ) 。

( P 2 - 1 6 ) 9 重量 % のポリブタジエンを重合含有する耐衝撃性ポリスチレン。 V Z = 7 9 m l / g ( 2 3 ℃で 0 . 5 % トルエン溶液につき測定 ) 、軟質組成分の平均粒度 = 1 . 0 μ m 。

( P 2 - 1 7 ) 西独特願公開 4 1 2 9 4 9 9 号公報による対照組成分。ブロック構成 S - B - S ' - B ' 、スチレン分 4 1 重量 % 、ショア A 硬さ 8 7

( D I N 5 3 5 0 5 ) のスチレン / ブタジエンブロックゴム ( アサヒ社、T u f p r e n e ( 登録商標 ) A ' ) 。

( P 2 - 1 8 ) W O 8 7 / 5 3 1 1 公報による対照組成分。ブロック構成 S - B - S、スチレン分 3 1 重量%、ショア A 硬さ 7 2 ( D I N 5 3 5 0 5 ) のスチレン/ブタジエン/ブロックゴム ( シェル社の C a r i f l e x ( 登録商標 ) T R 1 1 0 1 ) 。

( P 2 - 1 9 ) スチレン分 6 8 重量% のスチレン/ブタジエン星形ポリマー ( B A S F 社の S t y r o l u x K R 2 6 8 6 ) 。

組成分 P 3 ポリスチレン中 1 5 重量% のカーボンブラック ( C a b o t 社のブラック、パールズ 8 8 0 ) 。

#### 成形材料の製造

上記組成分 P 1 - P 3 を、シリンダ温度 2 9 0 ° C の 2 軸押出機 ( W & P 社の Z S K 3 0 ) において混合し、均質溶融体にした。溶融体を脱気し、押出し、水浴で顆粒化し、乾燥した。この成形材料を 2 8 0 / 8 0 ° C ( 材料温度 / 型表面温度 ) で射出成形した。

#### 材料テスト

1 1 0 x 1 1 0 x 2 m m の、中央スプルーを有する射出成形板体につき、自由収縮度を測定した。自由収縮度は、成形体の計測結果と、射出成形 1 時間後の板体の計測結果との対比により測定した。

試料の熱安定性は、ピカット軟化点により測定した。すなわち、標準ロッドにつき、D I N 5 3 4 6 0 により、負荷 4 9 . 0 5 N、毎時 5 0 K 温度上昇下に測定した。

試料のノッチ衝撃強さは、I S O 1 7 9 1 e A により I S O テストピースにつき測定した。

試料の引張り強さは、D I N 5 3 4 5 5 によりショルダーロッドにつき測定した。

各種成形材料の組成および測定結果を下表 3 および 4 に示す。

表 3

実施例	組成分 P2-11 [重量%]	組成分 P2-13 [重量%]		収縮 [%]
16	50	40	10 P1-1	0.64/0.71
17	50	40	10 P1-3	0.68/0.70
V1	50	40	10 P2-17	0.95/1.03
V2	50	40	10 P2-18	0.97/1.05

表 4

実施例 組成分 (重量%)	V3	V4	18	19	20	21	22	23	24
P2-12	35	35	35	35	35	35	35	35	36
P2-14	52	52	52	52	52	52	49	49	-
P2-15	-	-	-	-	-	-	3	3	-
P2-16	-	-	-	-	-	-	-	-	44
P1-1	-	-	9.7	-	4.9	4.9	9.7	-	-
P1-3	-	-	-	9.7	-	-	-	9.7	-
P1-2	-	-	-	-	-	-	-	-	20
P2-18	9.7	-	-	-	4.8	-	-	-	-
P2-19	-	9.7	-	-	-	4.8	-	-	-
P3-1	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	-
W <sub>B</sub> [Nm]	35	36	36	36	34	32	35	35	-
ビカーB [°C]	125	125	127	128	127	126	126	127	107
a <sub>K</sub> [kJ/m <sup>2</sup> ]	22.7	22.7	23.0	2.0	23.0	21.1	24	24.7	-
引張り強さ [N/mm <sup>2</sup> ]	48	48	55	55	53	55	54	54	-

v: 対比例

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1996年12月12日

【補正内容】

#### 明細書

エラストマーとサーモプラストから成る

熱可塑性処理可能の、高衝撃強さを有する混合物

本発明は、

(P1) 0.1から99.9重量%の、35から85重量%のビニル芳香族単量体と、15から65重量%のジエンとから構成され、かつ

(α) ビニル芳香族単量体の重合された単位体を有し、25℃以上のガラス転移温度 $T_g$ を示す少なくとも2個のブロックSと、

(β) ブロックS間に存在し、ビニル芳香族単量体(S)の重合された単位体およびジエン(B)の重合された単位体を有し、-50から+25℃のガラス転移温度 $T_g$ を示す、少なくとも1個の、ランダム構造エラストマーブロックB/Sとを含有し、かつ

固体中において、ブロックSから構成される硬質相が、最大限40容量%を、ブロックB/Sから構成される軟質相が、最小限60容量%を占めるゴム弾性ブロック共重合体、

(P2) 0.1から99.9重量%の、少なくとも1種類の熱可塑性加工処理可能の、またはデュロプラスト性の重合体またはこれらの混合物および

(P3) 0から70重量%の添加剤および加工処理助剤を、各組成分(P1)から(P3)の合計重量割合が100重量%となるように含有する重量体混合物。

本発明は、さらに本発明重合体混合物を、各分野の成形体を製造するために使用する方法ないし用途、これにより得られる成形体に関する。

ゴム弾性重合体を含有する重合体、ことにサーモプラストは、早くから公知である。ことにビニル芳香族単量体(例えばスチレン)およびジエン(例えばブタジエン)から構成される共重合体には、いわゆる耐衝撃性改善剤を添加して、ブロック共重合体のジエン部分を部分的に、もしくは全体的に水素化し得る。

ポリフェニレンエーテル／ポリアミドブレンドのための、このような耐衝撃性

改善剤は、ことにヨーロッパ特願公開234063号公報から公知である。また同236593号公報には、ポリアミド相またはPPE相用の複数の耐衝撃性改善剤が添加されているPPE／PAブレンドが開示されている。

またポリスチレンブロックと、水素化されたポリイソブレンブロックとから成る。水素化2ブロックゴムが、WO87/5311号公報に開示されている。また西独特願公開4129499号公報には、耐衝撃性改善剤として、A B - A' - B' ブロック共重合体が開示されている。

ポリアミド、ポリエステルのような他のサーモプラストとの混合物も公知であって、これにより重合体混合物のブロック共重合体を本質的に変化させることにより、重合体混合物の耐衝撃性の増大が達成される。耐衝撃性の増大は、重合体混合物に添加される耐衝撃性改善剤の量を増大させることにより一定範囲において可能であるが、他の機械特性、例えば剛性、強度などが低下する。

これまでに公知の耐衝撃性改善重合体混合物の、さらに他の欠点は、成形体を製造するための加工処理において、冷却により成形体寸法が、再現不能の程度に収縮することである。

最近の西独特願公開4420952号公報には、ゴム弾性挙動を示し、少量のジエン含有分で最大限の耐衝撃性を示す、新しい種類のブロック共重合体が開示されている。これは工業的に容易に製造されることができ、またサーモプラストと同様に、例えば押出機で容易に加工処理され得る。

上述した従来技術にかんがみて、本発明の目的は、改善された機械特性、ことに剛性、強度を維持したままで、改善された耐衝撃性を示す重合体混合物を開発し、提供することである。

この種の重合体混合物の加工に際して、ことに成形体の収縮が改善されねばならない。また同時に、他の主要な特性、例えば耐熱性、熔融体の流動性が、維持され、または改善されねばならない。

しかるに、これらの目的は、本明細書の冒頭において定義された本発明重合体混合物により達成される。その好ましい実施態様は、請求項2以降に開示されて



いる。

本発明による重合体混合物は、その組成分(P1)として、0.1から99.

9重量%のゴム弾性ブロック共重合体を含有する。この重合体は、35から85重量%のビニル芳香族単量体と、15から65重量%のジエンとから構成され、かつ

(α) ビニル芳香族単量体の重合された単位体を有し、25℃以上のガラス転移温度をT<sub>g</sub>を示す少なくとも2個のブロックSと、

(β) ブロックS間に存在し、ビニル芳香族単量体(S)の重合された単位体およびジエン(B)の重合された単位体を有し、-50から+25℃のガラス転移温度T<sub>g</sub>を示す、少なくとも1個の、ランダム構造エラストマーブロックB/Sとを含有し、かつ

固体中において、ブロックSから構成される硬質相が、最大限40容量%を、ブロックB/Sから構成される軟質相が、最小限60容量%を占める。

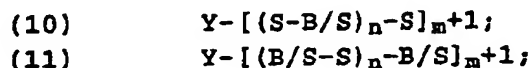
組成分(P2)としてサーモプラストを含有する本発明重合体混合物中において、耐衝撃性改善剤としてのブロック共重合体(P1)は、(P1)から(P3)の合計量に対して、40重量%まで、ことに20重量%までの割合で使用される。しかしながら、組成分(P2)に対する混合割合は、自由になし得る。

ビニル芳香族単量体(例えばスチレン)とジエン(例えばブタジエン)とから成る共重合体は、程度に相違はあるが均斉に構成され、並列状態またはその他の状態で結合されている複数の重合体分子部分(いわゆるブロック)から成る共重合体である。このような共重合体は、ジエン単量体の構造および含有量割合に応じて、特定の温度範囲において、全体的に弾力的、すなわちゴム弾性的であるか、あるいは非弾性的、剛性的である。すなわち、例えばSBゴム、ポリジエン類似のゴム弾性を示すか、または透明な耐衝撃性スチレンポリマーに類似する挙動を示す。耐衝撃性ポリスチレンの場合、ゴム弾性的挙動を決定する分子部分を軟質相、剛性的分子部分(純ポリスチレン部分)を硬質相と称するのが一般的である。SBゴムは、サーモプラストのように容易に加工処理することは困難であって、通常のジエン重合体のように、実用のためには加硫されねばならず、その用

途は著しく制約される。

連鎖生長が連鎖末端に存在する、いわゆるリビングポリマーをもたらすための

アニオン重合においては、自発的連鎖切断反応ないし伝達反応が存在しないため、理論的には任意の期間にわたり活性状態に在り（重合性存続）、リビングポリマーと、単官能性の反応関与体との反応は、単量体の選定に制約はあるが、周知のように多様な使用可能性をもたらす。しかしながら、実際的には、ビニル芳香族化合物、例えばスチレンないしその誘導体と、ジエン、例えばブタジエンないしイソプレンとのブロック共重合体を使用されているに過ぎない。このブロック共重合体は、単量体の蓄積がほぼ消耗するまで重合を続行させ、次いで一方の、もしくは両方の単量体を補給して製造される。この過程は何回でも反覆され得る。



S はビニル芳香族ブロック、

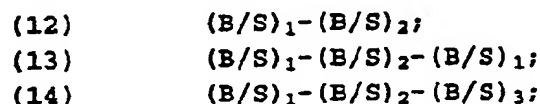
B / S はジエン単位とビニル芳香族単位からランダムに構成されているブロック（軟質相）、

X は n 官能性開始剤の基、

Y は m 官能性カップリング剤の基、

m、n は 1 から 10 の整数をそれぞれ意味する。

好ましい共重合体は、式  $S-B/S-S$ 、 $X-[-B/S-S]_n$  および  $Y-[-B/S-S]_m$ ；（略号は上述した意味を有する）であり、ことに好ましいブロック共重合体は、下式の軟質相を有するものである。



式中の数値 1、2、3 は、各ブロック B / S におけるビニル芳香族化合物とジエンの量割合が相違し、あるいは  $(B/S)_1$ 、 $(B/S)_2$  部分ないし帯域におけ

るブロック内部において連続的に変化することを意味する。この各ブロックのガラス転移温度  $T_g$  は  $25^{\circ}\text{C}$  以下である。

各分子ごとに異なる分子量を有する、複数のブロック B / S および / または S を有するブロック共重合体も同様に好ましい。

本発明におけるビニル芳香族化合物として好ましいのは、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、これらの混合物である。好ましいジエンは、ブタジエン、イソプレン、さらにはビベリレン、1-フェニルブタジエン、これらの混合物である。

ブロック共重合体軟質相中においてビニル芳香族化合物をランダムに形成し、また重合反応の間にルイス塩基を添加使用することにより、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、影響を受ける。共重合体 (P1) 全体のガラス転移点は、 $-50^{\circ}\text{C}$  から  $+25^{\circ}\text{C}$ 、ことに  $-50^{\circ}\text{C}$  から  $+5^{\circ}\text{C}$  である。

ブロック S の分子量は、1000 から 200000、ことに 300 から 80000 ( $\text{g}/\text{mol}$ ) である。S ブロックは、分子内部において、異なるモル量を示し得る。

ブロック B / S の分子量は、2000 から 250000、ことに 5000 から 150000 ( $\text{g}/\text{mol}$ ) である。

ブロック B / S の場合にも、分子内部においては、異なる分子量を示し得る。

結合中心 X は、連鎖の活性 (リビング) アニオン末端と、少なくとも2官能性のカップリング剤との反応により形成される。この種の化合物は、米国特許 3985830 号、3280084 号、3637554 号、4091053 号各明細書に記載されている。好ましいのは、例えばエポキシド化グリセリド、例えばエポキシド化あまに油または大豆油である。ジビニルベンゼンも適当である。ことに二量体化のためには、ジクロロジアルキルシラン、テレフタルアルデヒドのようなジアルデヒド、エチルホルミアート、エチルベンゾアートのようなエステルが適当である。

好ましい重合体構造は、 $S-B/S-$ 、 $X-[-B/S-S]_i$ 、 $Y-[-B/S-S]_i$  であって、ランダムブロック B / S は、さらにブロック B1 / S1

-B2/S2-B3/S3 . . . . . に細分され得る。ランダムブロックは、2から15の、ことに3から10の細分ブロックから構成されるのが好ましい。ランダムブロックB/Sが、できるだけ多くの細分ブロックB<sub>n</sub>/S<sub>n</sub>に分別されることにより決定的な利点をもたらす。すなわち、これにより、実際の条件下におけるアニオン重合におけるように、細分ブロックB<sub>n</sub>/S<sub>n</sub>内部の組成勾配がある場合にも、そのB/Sブロック全体としてほぼ完全なランダム重合体のように挙動する。従って、ルイス塩基の添加量が理論量より少なく、1,4-ジエン結合分が高くなっても、ガラス転移温度は、低下し、重合体の架橋困難性は軽減される。

ブロック共重合体は、非剛性PVCに極めて類似する特性を有するが、低分子量可塑剤を使用することなく、完全に製造され得る。

これは、2,000 [cm<sup>3</sup> · 100 μm / m<sup>2</sup> · d · bar] ないし10 [g · 100 μm / m<sup>2</sup> · d · bar] を超える高い酸素透過性P<sub>o</sub>および水蒸気透過性P<sub>w</sub>において特徴的である。通常の厚さ100 μmのフィルム1 m<sup>2</sup>を、1日当たり、1バールの分圧差で透過する酸素量 (cm<sup>3</sup>) および水素量 (g) を表わす。

重合は多段階的に行い、単官能的に、例えば硬質ブロックAの製造で開始するのが好ましい。すなわち単量体の一部を反応器に装填し、開始剤の給送により重合を開始する。単量体および開始剤の計量給送から予測可能の特定の連鎖形成を達成するため、次の第2単量体給送を行う前に、高収率(99%以上)が達成されるまで処理を続行するのが好ましい。ただし、これは必須不可欠ではない。

単量体給送の順序は、予定されているブロック構造により決定される。単官能性開始の場合には、例えば、まずビニル芳香族化合物を装填するか、または直接的に給送する。次いで、ジエンとビニル芳香族化合物をなるべく同時に給送する。ジエン対ビニル芳香族化合物の量割合、ルイス塩基の量割合および化学的構造ならびに温度により、ブロックB/Aの構造、構成が決定される。本発明において、ジエンの、ビニル芳香族化合物を含めた全量に対する重量割合は、25%から70%とする。次いで、ビニル芳香族化合物の添加により、ブロックAが重合

形成され得る。必要な重合体ブロックは、またカップリング反応により相互結合され得る。2官能性開始の場合には、まずB/Sブロックが、次いでSブロックが形成される。

その後の処理は、常法により行われる。攪拌反応器を使用し、イソプロパノールのようなアルコールでカルボアニオンをプロトン化し、さらに次の処理をする前に、慣用の態様で、CO<sub>2</sub>/水により強酸値に調整し、重合体を酸化防止剤およびラジカル捕獲剤（トリスノイルフェニルホスファイト（TNPP）または $\alpha$ -トコフェノール（ビタミンE）または商品名Irganox 1076ないしIrganox 3052で入手可能）で安定化させ、溶媒を慣用の方法で蒸散、除去した後、押出機により顆粒化する。この顆粒には、他のゴムと同様に、

Acrawax（登録商標）、Besquare（登録商標）、Aerosil（登録商標）のような抗粘着剤を添加することができる。

#### 請求の範囲

1. (P1) 0.1から99.9重量%の、35から85重量%のビニル芳香族単量体と、15から65重量%のジエンとから構成され、かつ

( $\alpha$ ) ビニル芳香族単量体の重合された単位体を有し、25℃以上のガラス転移温度T<sub>g</sub>を示す少なくとも2個のブロックSと、

( $\beta$ ) ブロックS間に存在し、ビニル芳香族単量体(S)の重合された単位体およびジエン(B)の重合された単位体を有し、-50から+25℃のガラス転移温度T<sub>g</sub>を示す、少なくとも1個の、ランダム構造エラストマーブロックB/Sとを含有し、かつ

固体中において、ブロックSから構成される硬質相が、最大限40容量%を、ブロックB/Sから構成される軟質相が、最小限60容量%を占めるゴム弾性ブロック共重合体、

(P2) 0.1から99.9重量%の、少なくとも1種類の熱可塑性加工処理可能な、またはデュロプラスト性の重合体またはこれらの混合物および

(P3) 0から70重量%の添加剤および加工処理助剤を、各組成分(P1

）から（P3）の合計重量割合が100重量%となるように含有する重量体混合物。

2. （P1）1から99重量%のゴム弾性ブロック共重合体P1と、

（P2）1から99重量%の熱可塑性加工処理可能な重合体P2を含有する請求項1の重合体混合物。

3. ブロック共重合体P1の硬質相SのT<sub>g</sub>が50℃以上、軟質相B/SのT<sub>g</sub>が-50から+5℃までの範囲にある、請求項1または2の重合体混合物。

4. ブロック共重合体（P1）のビニル芳香族単量体が、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジフェニルエチレンまたはこれらの混合物、ジエンがブタジエン、イソプレンまたはこれらの混合物のうちから選定される、請求項1から3のいずれかの重合体混合物。

5. ブロック共重合体が、下式（1）から（11）、すなわち

- (1)  $(S-B/S)_n$ ;
- (2)  $(S-B/S)_n-S$ ;
- (3)  $B/S-(S-B/S)_n$ ;
- (4)  $X-[(S-B/S)_n]_{m+1}$ ;
- (5)  $X-[(B/S-S)_n]_{m+1}$ ;
- (6)  $X-[(S-B/S)_n-S]_{m+1}$ ;
- (7)  $X-[(B/S-S)_n-B/S]_{m+1}$ ;
- (8)  $Y-[(S-B/S)_n]_{m+1}$ ;
- (9)  $Y-[(B/S-S)_n]_{m+1}$ ;
- (10)  $Y-[(S-B/S)_n-S]_{m+1}$ ;
- (11)  $Y-[(B/S-S)_n-B/S]_{m+1}$ ;

で表わされ、

Sがビニル芳香族ブロック、

B/Sがジエン単位と、ビニル芳香族単位から成るランダムブロック、

Xがn官能性開始剤の基、

Yがm官能性カップリング剤の基、

m、nが1から10の整数、ただし式（1）、（3）、（4）および（8）においてnは少なくとも2をそれぞれ意味する場合の構造である、請求項1から4のいずれかの重合体混合物。

6. 式  $S-B/S-S$ 、 $X-[-B/S-S]$ 、または  $Y-[-B/S-S]$ 、

で表わされるブロック共重合体を含有する、請求項1から5のいずれかの重合体混合物。

7. 軟質相がブロック

(12)  $(B/S)_1[(B/S)_2]$ ,

(13)  $(B/S)_1[(B/S)_2[(B/S)_1]$

(14)  $(B/S)_1[(B/S)_2[(B/S)_3]$ ,

に区分され、数字1、2、3が、個々のブロックB/Sにおけるビニル芳香族単量体/ジエンの割合が相違するか、ブロック内において、境界(B/S)<sub>1</sub>、(B/S)<sub>2</sub>が連続的に変化し、各部分ブロックのガラス転移温度T<sub>g</sub>が25℃以下であることを意味する、請求項1から6のいずれかの重合体混合物。

[ 國際調查報告 ]

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT.

International Application No PCT/EP 95/05024		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08L53/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,20 09 407 (THE GENERAL TIRE AND RUBBER CO.) 12 November 1970 see claim 1; example 1 ---	1-8
X	EP,A,0 270 515 (LABOFINA S.A.) 8 June 1988 see the whole document ---	1-8
A	FR,A,2 279 807 (SUMITOMO CHEM. CO.; LTD) 20 February 1976 see claims 1,2 -----	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 March 1996		Date of mailing of the international search report 04.04.1996
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Glikman, J-F



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 95/05024

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2009407	12-11-70	AU-B- 470418	27-02-75
		AU-B- 5945373	27-02-75
		CA-A- 922042	27-02-73
		DE-A- 2342219	06-03-75
		FR-A- 2037432	31-12-70
		GB-A- 1259932	12-01-72
		JP-A- 49025044	06-03-74
		NL-A- 7002753	31-08-70
		NL-A- 7311518	25-02-74
		US-A- 3906057	16-09-75
EP-A-270515	08-06-88	LU-A- 86698	14-07-88
		CA-A- 1290484	08-10-91
		DE-A- 3785423	19-05-93
		ES-T- 2054707	16-08-94
		JP-A- 63145314	17-06-88
		US-A- 4939208	03-07-90
FR-A-2279807	20-02-76	JP-C- 927439	13-10-78
		JP-A- 51012859	31-01-76
		JP-B- 53004861	21-02-78
		CA-A- 1050185	06-03-79
		DE-A- 2532741	12-02-76
		GB-A- 1509972	10-05-78

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ベンダー, ディートマル  
ドイツ国、D-67459、ベールーイゲルハ  
イム、アン、デア、クーシュトラーセ、4
- (72)発明者 ゴットシャルク, アクセル  
ドイツ国、D-67435、ノイシュタット、  
ヒルシュホルンリング、33
- (72)発明者 ヴェーバー, マルティン  
ドイツ国、D-67433、ノイシュタット、  
エックシュトラーセ、19